Elektrisches Leitvermögen und Dichte von Bromiden, Jodiden, Chloriden, Nitraten und einigen anderen Salzen in wässeriger Lösung.

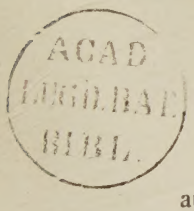
Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Landes-Universität Rostock



vorgelegt von

Johannes Wigger

aus Gross Bünsdorf bei Schönberg i. Meckl.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1909

Referent: Professor Dr. A. Heydweiller

Meinem lieben Vater

und dem

Andenken meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551526_0014

1. Einleitung.

Für das Studium der Joneneigenschaften ist die Kenntnis des Leitvermögens und des aus ihm abgeleiteten Dissociationsgrades eine unerlässliche Vorbedingung.

Das wertvolle und ausgedehnte, von F. Kohlrausch für die wässerigen Lösungen anorganischer Salze beigebrachte Beobachtungsmaterial [1] bedarf doch noch einiger Ergänzungen.

Bei den sichersten, späteren Bestimmungen, bei denen als Konzentrationen einfache Bruchteile und Vielfache der Normalität gewählt sind, fehlen zum Teil die grösseren Konzentrationen. Unter den älteren Bestimmungen sind manche, die noch mit unvollkommenen Hülfsmitteln und geringerer Erfahrung ausgeführt wurden, von F. Kohlrausch selbst als weniger zuverlässig bezeichnet. Dies betrifft namentlich die Bromide und Jodide; auch ist hier häufig die Interpolation auf ganze Vielfache der Normalität nicht sicher.

Eine Erweiterung und Revision dieser Messungen erschien daher wünschenswert und wurde auf Anregung von Professor Dr. Heydweiller unternommen.

Zugleich sollte damit eine erweiterte Prüfung einer von Professor Dr. Heydweiller aufgefundenen Be-

1) Eine grössere Zusammenstellung finden wir im Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, sowie in Landolt Börnsteins Tabellen, 3. Aufl. 1905.

ziehung zwischen Dichte und Dissociationsgrad [1] verbunden werden.

Zur Untersuchung gelangten im Ganzen 25 Salze, und zwar die Bromide und Jodide von NH_4, Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba nebst drei Chloriden von Rl, Cs, Cu, drei Nitraten von Li, Mg, Ba und endlich noch das Fluorid, Rhodanid und das Chromat von Kalium.

Bei den meisten der untersuchten Salze — soweit es ihre Löslichkeit zuliess — bildete die vierfach Normallösung die Ausgangslösung und die Endkonzentration die 0.05 fache.

Neben der Bestimmung des elektrischen Leitvermögens wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, von allen Lösungen ein genaues spezifisches Gewicht anzugeben.

Allen Beobachtungen ist die Temperatur von 18 ° Celsius zu Grunde gelegt.

2. Versuchsanordnung.

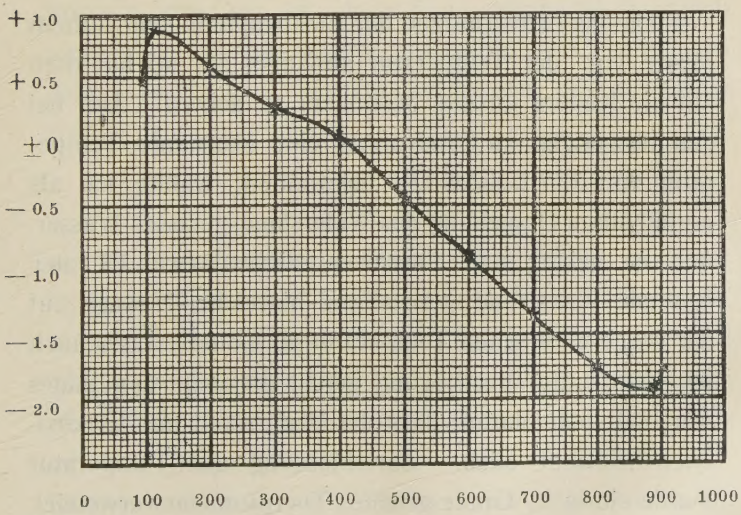
Die Versuche wurden vorgenommen nach der bekannten Methode und den Instrumentarien von F. Kohlrausch mittelst Wechselstrom und Telephon. Zur Erzeugung der alternierenden Ströme diente ein kleines Inductorium, das von einem Leclanché-Element gespeist wurde. In den Stromkreis eingeschaltet war ferner die bekannte Walzenbrücke von Hartmann und Braun mit Vergleichswiderständen von 1 bis 10000

1) A. Heydweiller, Nachr. d. Deutsch. Phys. Ges. 9, p. 37, 1909.

Ohm und endlich noch das Kohlrausch'sche Widerstandsgefäss mit veränderlicher Kapazität, das aus einer U-förmigen Röhre besteht mit einem Durchmesser von 0.7 cm. Beide Schenkel waren in gleichen Höhen mit Marken versehen, auf die man die verschiebbaren Platin-Elektroden einstellen konnte, sodass sich je nach Bedarf durch verschiedene Stellungen der Elektroden grössere bezw. kleinere Kapazitäten herstellen liessen. Bei meinen Messungen erwies es sich jedoch als zweckmässig, die Widerstandskapazität konstant zu erhalten.

Zur Erzielung eines guten Tonminimums wurden die blanken Elektroden mit Lummer-Kurlbaum'scher Lösung platiniert.

Der Messdraht der Walzenbrücke wurde in gebräuchlicher Weise mittelst eines abgeglichenen Präzisions-Reostaten kalibriert. Es ergab sich, wie aus der nebenstehenden Korrektionskurve ersichtlich ist, ein Fehlerbereich von + 0.86 bis — 1.9 Teilstrichen.



3. Bestimmung der Widerstandskapazität.

Aus der Reihe der Flüssigkeiten, welche zur Bestimmung der Widerstandskapazität von Gefässen dienen, habe ich die wässerige Lösung von Kaliumchlorid gewählt, da das Salz leicht chemisch rein zu erhalten ist. Durch Erhitzen wurde die Substanz wasserfrei gemacht und durch genaue Wägung eine einfach Normallösung hergestellt. Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Konzentration gab die von Kohlrausch vorliegende Bestimmung des spezifischen Gewichtes der 1-fach Normallösung von K Cl bei 18° Celsius. Ferner hat F. Kohlrausch das zu dieser Lösung gehörende Leitvermögen gleich $x_{18} = 0.0982$ ermittelt. Ich bestimmte nun mittelst dieser Bekannten nach der Formel

$$C = x \,.\, w$$

die Kapazität meines Widerstandsgefässes

$$C = 39 \,.\, 47.$$

Da das Leitvermögen der Elektrolyte in sehr hohem Masse von der Temperatur abhängig ist, so hat man auf die letztere Grösse besonders zu achten. Um bei den Messungen im Elektrolyten eine konstante Temperatur von 18° Celsius zu bekommen, wählte ich als unmittelbare Umgebung des Widerstandsgefässes Wasser, und es gelang nun unschwer, dieses etwa 15 Liter fassende Wasserbad genau und hinreichend lange auf der vorgeschriebenen Temperatur zu halten. Dass auch die Temperatur der Lösung genau diejenige des Bades war, sah man daran, dass der Widerstand des Elektrolyten konstant blieb. Zur Messung der Temperatur wurde ein in $^1/_5$ Grade geteiltes Thermometer verwendet,

das mit einem Normal-Thermometer verglichen wurde und sich als fehlerlos erwies.

4. Herstellung der Lösungen.

Sämtliche Materialien wurden als chemisch rein aus der Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogen.

Bei der Herstellung der Ausgangslösung wurde in verschiedener Weise zu Werke gegangen: Zunächst wurden sämtliche Salze im Exsiccator getrocknet. Soweit es möglich war — d. h. wenn das Salz kein Krystallwasser enthielt oder hierüber genaue Angaben von Autoren vorlagen — verfuhr ich in der Art, dass ich die chemisch reine Substanz direkt abwog. Diese Methode wurde mit Ausnahme von vier Salzen durchgeführt. War es dagegen nicht möglich, durch direkte Wägung zum Ziel zu gelangen, sei es, dass das Salz zu hygroskopisch oder sei es, dass über seinen Wassergehalt nichts Sicheres bekannt war, so wurde die Lösung nach dem spezifischen Gewicht hergestellt, das berechnet wurde nach der Formel

$$m = \frac{10\,p\,s}{A}$$

wo m die verschiedenen Werte der gelösten Grammäquivalente im Liter angibt, A das Äquivalentgewicht, s das spezifische Gewicht der Lösung und p der zu s gehörende Prozentgehalt. In dieser Weise wurden die vierfach Normallösungen von Calciumbromid und Lithiumnitrat hergestellt. Bei zwei Salzen endlich, dem Bromid und Jodid von Lithium, bei denen auch die

letztere Methode nicht durchführbar war, wurde die chemische Analyse angewendet, die Herr O. Schmidt im chemischen Institut zu Rostock ausführte, wofür ich demselben an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Alle spezifischen Gewichte sind bestimmt mittelst einer Mohr'schen Wage, die drei Dezimalen genau angab, während die vierte Stelle noch mit ziemlicher Sicherheit geschätzt werden konnte. Eine geringe Korrektion ergab die Vergleichung mit einer Analysen-Wage und Senkkörper und ferner die Reduzierung auf den luftleeren Raum. Diejenigen spezifischen Gewichte — $S_{18/18}$ —, die in den Tabellen durch fünf Dezimalen gekennzeichnet sind, wurden neben der Bestimmung mit der Mohr'schen Wage auch mittest einer Analysen-Wage mit Senkkörper, die noch die fünfte Stelle zu bestimmen gestattet, gefunden. Diese grössere Genauigkeit ist bei den kleineren Konzentrationen nötig.

Ausgehend von der vierfach Normallösung wurden die übrigen Konzentrationen direkt durch Verdünnung mit destilliertem Wasser mittelst Messkolben von der Grösse 50,100 und 125 ccm erhalten.

5. Widerstandsbestimmungen.

Als Widerstandseinheit diente das internationale Ohm. Die Vergleichswiderstände waren je nach der Konzentration 100, 1000 oder 10000 Ohm.

Kleine Fehler durch ungenaue Einstellung wurden, zumal bei der vier- und zweifach Normallösung, bei denen ein vollständiges Verstummen des Telephons

nicht zu erreichen war, dadurch herabgesetzt, dass für jede Widerstandsmessung das Mittel aus sechs Einstellungen genommen wurde. Die Zahlen für das Verhältnis des abgelesenen Wertes a zu (1000—a) sind aus der Obach'schen Tabelle entnommen.

6. Leitvermögen des dest. Wassers.

Je nach dem Grade der Reinheit des destillierten Wassers wird das Leitvermögen der Lösung mehr oder weniger zu gross gefunden. Gutes destilliertes Wasser hat das Leitvermögen von etwa 10^{-6}. Das aus dem Rostocker Leitungswasser (filtriertem Warnowwasser) gewonnene aqua destillata ist aber viel schlechter — und zwar hat es das Leitvermögen von $x = 10^{-5}$ — und für stark verdünnte Lösungen unbrauchbar. Für die hier verwendeten Konzentrationen kann es jedoch benutzt werden, wenn man nur für die Lösungen unter 1-fach normal eine entsprechende Korrection durch Subtraktion dieses Leitvermögens anbringt.

7. Messergebnisse.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen 1 bis 25 zusammengestellt. Zur näheren Erläuterung ihrer Bedeutung muss folgendes vorausgeschickt werden: Eine ausführliche Übersicht von den Messungen und Berechnungen, die bei den Untersuchungen notwendig waren, ist in der ersten Tabelle wiedergegeben; die übrigen gekürzten Tabellen enthalten nur die notwendig-

sten Zahlen. Die erste Kolumne gibt die Normalität der Lösung $m = 1000\ \eta$, wo η die Äquivalentkonzentration pro cm^3 bedeutet, die zweite enthält das Leitvermögen x, die dritte das Äquivalentleitvermögen $\Lambda = \frac{x}{\eta}$. Die vierte und fünfte Spalte geben die spezifischen Gewichte, bei 18^0 Celsius bezogen, auf Wasser von gleicher Temperatur bezw. auf Wasser von 4^0, und endlich die beiden letzten Reihen das Verhältnis von $\left(\frac{S_{18/18} - 1}{m}\right) 10^4$ und den Dissociationsgrad $i = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$. Die Werte von m sind durch ganze Zahlen gegeben mit einigen Ausnahmen, wo später die Vergleichung der spezifischen Gewichte mit den von anderen Autoren gefundenen kleine Abweichungen ergaben.

$m = 1000\,\eta_i$	Beobachtete Einstellung	Correction	Richtige Einstellung	$\frac{a}{1000-a}$	Vergleichswiderstand	Capacität	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\eta_i}$	$s_{18,18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
					$\frac{100\,\Lambda}{}$							
4	523.1	− 0.55	= 52255	1.0945	109.45 Λ		0.36063	90.16	1.2133	1.2119	533	0.685
2	670.0	— 1.15	= 66885	2.0197	201.97 Λ		0.19543	97.71	1.1079	1.1065	539	0.742
1	796.8	— 1.79	= 79501	3.8782	387.82 Λ		0.10177	101.77	1.0544	1.0530	544	0.773
					$\frac{1000\,\Lambda}{}$		0.05247					
0.5	429.5	— 0.18	= 42932	0.75229	752.29 Λ		−0.00001	104.91	1.02747	1.02609	549	0.797
							0.05246					
						$C = 39.47$	0.02203					
0.2	642.0	— 0.2	= 6418	1.7916	1791.6 Λ		−0.00001	110.10	1.01099	1.00961	550	0.837
							0.02202					
							0.011453					
0.1	776.3	— 1.18	= 77512	3.4464	3446.4 Λ		−0.000010	114.43	1.00558	1.00420	558	0.869
							0.011443					
					$\frac{10\,000\,\Lambda}{}$		0.005906					
0.05	400.7	— 0.12	= 40058	0.66827	6682.7 Λ		−0.000010	117.92	1.00280	1.00142	560	0.896
							0.005896					

Tab. 2.

Lithiumbromid Li Br $\Lambda_0 = 101.0$

$m = 1000\ \gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	s 18/18	s 18/4	$\left(\frac{s\ 18-1}{m}\right)10^4$	i
3.90	0.17213	44.44	1.2367	1.2353	607	0.440
1.95	0.11343	58.06	1.2000	1.1986	615	0.575
1.003	0.06746	67.26	1.06214	1.06076	620	0.666
0.5015	0.03709	73.96	1.03127	1.02989	624	0.732
0.2006	0 01619	80.92	1.01253	1.01115	625	0.801
0.1003	0.008467	84.42	1.00631	1.00493	629	0.836
0.5015	0.004411	87.97	1.00313	1.00175	624	0.871

Tab. 3.

Natriumbromid Na Br $\Lambda_0 = 111.2$

$m = 1000\ \gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	s 18/18	s 18/4	$\left(\frac{s\ 18-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.21189	52.97	1.3060	1.3046	765	0.476
2	0.13811	69.06	1.1554	1.1540	777	0.621
1	0.07810	78.10	1.0784	1.0770	784	0.702
0.5	0.04228	84.56	1.0395	1.0381	790	0.760
0.2	0.018232	91.16	1.0159	1.0145	795	0.820
0.1	0.009587	95.87	1.0080	1.0066	798	0.862
0.05	0.004953	99.06	1.0040	1.0026	796	0.891

Tab. 4.

Kaliumbromid K Br $\Lambda_0 = 132.3$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	s 18/18	s 18/4	$\left(\frac{s^{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4.028	0.34052	84.53	1.3237	1.3213	803	0.639
2.014	0.19108	94.87	1.1646	1.1632	817	0.717
1.007	0.10059	99.88	1.0835	1.0821	828	0.755
0.5036	0.05226	103.79	1.0419	1.0405	832	0.785
0.2014	0.02193	108.88	1.0170	1.0156	842	0.823
0.1007	0.011283	112.03	1.00851	1.00713	845	0.847
0.05035	0.005947	118.11	1.00433	1.00295	860	0.893

Tab. 5.

Magnesiumbromid $^1/_2$ **Mg Br** $\Lambda_0 = 113.6$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	s 18/18	s 18/4	$\left(\frac{s^{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.15224	38.06	1.2940	1.2926	735	0.333
2	0.10930	54.65	1.1496	1.1482	748	0.478
1	0.06524	65.24	1.0754	1.0740	754	0.570
0.5	0.03660	73.20	1.0383	1.0369	766	0.640
0.2	0.01663	83.14	1.0154	1.0140	770	0.727
0.1	0.008883	88.83	1.0078	1.0064	780	0.776
0.05	0.004725	94.50	1.0039	1.0025	780	0.826

Tab. 6.

Calciumbromid $^1/_2$ Ca Br$_2$ $\Lambda_0 = 119.4$

$m = 1000\,\eta$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\eta}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.18292	45.73	1.3199	1.3185	799	0.383
2	0.12403	62.02	1.1633	1.1619	816	0.519
1	0.07176	71.76	1.0824	1.0810	824	0.601
0.5	0.03951	79.02	1.0415	1.0401	830	0.662
0.2	0.01742	87.09	1.0168	1.0154	840	0.729
0.1	0.009266	92.66	1.0085	1.0071	850	0.776
0.05	0.004899	97.99	1.0043	1.0029	860	0.821

Tab. 7.

Strontiumbromid $^1/_2$ Sr Br$_2$ $\Lambda_0 = 119.3$

$m = 1000\,\eta$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\eta}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.18250	45.62	1.4124	1.4110	1031	0.382
2	0.12400	61.98	1.2080	1.2066	1040	0.520
1	0.07113	71.13	1.1048	1.1034	1048	0.596
0.5	0.03927	78.54	1.0532	1.0518	1064	0.658
0.2	0.01733	86.63	1.0213	1.0192	1065	0.726
0.1	0.009375	93.75	1.0107	1.0093	1070	0.786
0.05	0.005020	100.40	1.0054	1.0040	1080	0.842

Tab. 8.

Bariumbromid $^1/_2$ Ba Br$_2$ $\Lambda_0 = 123.1$

m	1000 γ_i	$X_{18} \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4		0.19319	48.30	1.4940	1.4926	1237	0.392
2		0.12936	64.68	1.2506	1.2492	1253	0.525
1		0.07390	73.90	1.1265	1.1251	1265	0.600
0.5		0.04025	80.51	1.0635	1.0621	1270	0.654
0.2		0.01750	87.50	1.0254	1.0240	1272	0.715
0.1		0.009357	93.57	1.0128	1.0114	1282	0.761
0.05		0.004912	98.24	1.00652	1.00514	1304	0.800

Tab. 9.

Ammoniumjodid NH_4J $\Lambda_0 = 130.4$

m	1000 γ_i	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10_4$	i
4		0.36542	91.36	1.3587	1.3573	897	0.700
2		0.20005	100.02	1.1802	1.1788	901	0.767
1		0.10352	103.52	1.09038	1.08900	904	0.794
0.5		0.05304	106.07	1.04557	1.04419	911	0.813
0.2		0.02219	110.96	1.01819	1.01681	910	0.851
0.1		0.011495	114.95	1.00907	1.00769	907	0.881
0 05		0 005901	118.01	1.00451	1.00313	902	0.905

Tab. 10. **Lithiumjodid Li J** $\Lambda_0 = 99.8$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18-1}}{m}\right)10^4$	i
4.036	0.18663	46.24	1.39382	1.39244	976	0.463
2.018	0.12236	60.65	1.19796	1.19658	981	0.608
1.009	0.06986	69.25	1.09949	1.09811	986	0.694
0.504	0.03803	75.37	1.04993	1.04855	989	0.755
0.202	0.01648	81.53	1.02000	1.01862	991	0.817
0.101	0.008573	84.98	1.00998	1.00860	989	0.852
0.0505	0.004511	89.40	1.00497	1.00359	986	0.896

Tab. 11. **Natriumjodid Na J** $\Lambda_0 = 110.0$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18-1}}{m}\right)10^4$	i
4.092	0.22013	53.80	1.4494	1.4480	1098	0.489
3.058	0.18966	62.02	1.3378	1.3364	1105	0.564
2.024	0.14189	70.10	1.2256	1.2242	1114	0.637
1.008	0.07886	78.55	1.1131	1.1118	1122	0.715
0.501	0.04210	84.03	1.0564	1.0550	1128	0.763
0.2	0.01802	90.10	1.0226	1.0213	1130	0.819
0.1	0.009386	93.86	1.0114	1.0100	1140	0.853
0.05	0.004873	97.46	1.00570	1.00432	1140	0.886

Tab. 12.

Kaliumjodid K J $\Lambda_0 = 131.1$

m	$1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_{4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.35285	88.21	1.4719	1.4705	1180	0.673
2	0.19897	99.48	1.2387	1.2373	1194	0.759
1	0.10364	103.64	1.12012	1.11874	1201	0.791
0.5	0.05310	106.20	1.06019	1.05881	1204	0.810
0.2	0.022243	111.22	1.02426	1.02288	1213	0.848
0.1	0.011495	114.95	1.01219	1.01081	1219	0.877
0.05	0.005825	116.50	1.00611	1.00473	1220	0.889

Tab. 13.

Magnesiumjodid $^1/_2$ **Mg J$_2$** $\Lambda_0 = 112.4$

m	$1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_{4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.16411	41.03	1.4491	1.4477	1123	0.365
2	0.11721	58.60	1.2261	1.2247	1130	0.521
1	0.06863	68.63	1.1137	1.1123	1137	0.611
0.5	0.03785	75.71	1.0570	1.0556	1140	0.674
0.2	0.01674	83.69	1.0229	1.0215	1145	0.745
0.1	0.008991	89.91	1.0115	1.0101	1150	0.800
0.05	0.004728	94.55	1.0058	1.0044	1160	0.841

Tab. 14.

Calciumjodid $^1/_2$ Ca J_2 $\Lambda_0 = 118.2$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_4$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.19622	49.05	1.4753	1.4739	1188	0.415
2	0.13216	66.08	1.2400	1.2386	1200	0.559
1	0.07554	75.54	1.1208	1.1194	1208	0.639
0.5	0.04110	82.19	1.0605	1.0591	1210	0.695
0.2	0.01791	89.56	1.0243	1.0229	1215	0.758
0.1	0.009477	94.77	1.0122	1.0108	1220	0.802
0.05	0.004977	99.54	1.0061	1.0047	1220	0.842

Tab. 15.

Strontiumjodid $^1/_2$ Sr J_2 $\Lambda_0 = 118.1$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_4$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.19152	47.88	1.5639	1.5625	1410	0.405
2	0.13230	66.15	1.2853	1.2839	1426	0.560
1	0.07524	75.24	1.1436	1.1422	1436	0.637
0.5	0.04082	81.64	1.0720	1.0706	1440	0.691
0.2	0.01780	88.99	1.0289	1.0275	1445	0.750
0.1	0.009393	93.93	1.0145	1.0131	1450	0.795
0.05	0.004949	98.97	1.0073	1.0059	1460	0.838

Tab. 16.

Bariumjodid $^1/_2$ Ba J_2 $\Lambda_0 = 121.9$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
2	0.13690	68.45	1.3255	1.3241	1627	0.562
1	0.07743	77.43	1.1640	1.1626	1640	0.636
0.5	0.04189	82.79	1.0823	1.0809	1646	0.679
0.2	0.01827	91.33	1.0330	1.0316	1650	0.749
0.1	0.009685	96.85	1.0166	1.0152	1659	0.794
0.05	0.005121	102.42	1.00835	1.00697	1670	0.840

Tab. 17.

Lithiumnitrat Li NO_3 $\Lambda_0 = 95.2$

m $1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.13977	34.94	1.15545	1.15407	389	0.367
2	0.10071	50.36	1.07887	1.07749	394	0.529
1	0.06047	60.47	1.03983	1.03845	398	0.635
0.5	0.03395	67.90	1.02012	1.01874	402	0.713
0.2	0.01505	75.24	1.00803	1.00665	402	0.790
0.1	0.007955	79.55	1.00411	1.00273	411	0.836
0.05	0.004169	83.38	1.00199	1.00061	398	0.876

Tab. 18.

Magnesiumnitrat $^1/_2$ Mg $(NO_3)_2$ $\Lambda_0 = 107.8$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_4$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
4	0.12805	32.01	1.2089	1.2075	522	0.297
2	0.09755	48.78	1.1072	1.1058	536	0.452
1	0.05975	59.75	1.0544	1.0530	544	0.554
0.5	0.03405	68.11	1.0277	1.0263	553	0.632
0.2	0.01527	76.33	1.0112	1.0098	562	0.708
0.1	0.008204	82.04	1.0056	1.0042	563	0.761
0.05	0.004341	86.82	1.0028	1.0014	564	0.805

Tab. 19.

Bariumnitrat $^1/_2$ Ba $(NO_3)_2$ $\Lambda_0 = 117.3$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_4$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
0.5	0.02830	56.60	1.0529	1.0515	1058	0.483
0.2	0.01405	70.23	1.0213	1.0199	1064	0.599
0.1	0.007877	78.77	1.0107	1.0093	1066	0.672
0.05	0.004401	88.02	1.00534	1.00396	1068	0.750

Tab. 20.

Kaliumflourid K F $\Lambda_0 = 111.3$

m	$1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_{4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
5.54		0.24549	44.30	1.24685	1.24547	446	0.398
2.77		0.16897	61.00	1.12965	1.12827	468	0.548
1.385		0.09902	71.50	1.06657	1.06519	481	0.642
*1.0		0.0760	76.00	1.04865	1.04727	486	0.683
*0.5		0.04130	82.60	1.02467	1.02329	493	0.742
*0.2		(0.01806)	(90.3) ip.	1.01005	1.00867	503	0.811
*0.1		0.009402	94.02	1.00506	1.00368	506	0.845

Tab. 21.

Kaliumrhodanid K CN S $\Lambda_0 = 121.3$

m	$1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18}/_{4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
3.95		0.29457	74.57	1.1789	1.1775	453	0.615
1.975		0.17186	86.99	1.0919	1.0905	465	0.717
*1.000		0.09161	91.61	1.0471	1.0457	471	0.755
*0.500		0.04784	95.69	1.0237	1.0223	475	0.789
*0.100		0.01043	104.28	1.00485	1.00347	485	0.860

Anm: Die durch einen Stern gekennzeichneten Werte sind Bestimmungen von F. Kohlrausch entnommen.

Tab. 22.

Rubidiumchlorid Rb Cl $\Lambda_0 = 133.6$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_{4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
2	0.19474	97.37	1.1727	1.1713	864	0.727
1	0.10170	101.70	1.0875	1.0861	875	0.761
0.5	0.05264	105.28	1.04415	1.04277	883	0.788
0.204	0.02265	111.02	1.01815	1.01677	890	0.831
0.102	0.011764	115.34	1.00910	1.00772	892	0.864

Tab. 23.

Caesiumchlorid Cs Cl $\Lambda_0 = 133.6$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18}/_{18}$	$s_{18}/_{4}$	$\left(\frac{s_{18}-1}{m}\right)10^4$	i
2	0.19152	95.76	1.2537	1.2523	1268	0.717
1	0.10022	100.22	1.1280	1.1266	1280	0.750
0.5	0.05205	104.10	1.06443	1.06305	1288	0.779
0.2	0.02201	110.05	1.02592	1.02454	1296	0.823
0.1	0.011496	114.96	1.01291	1.01153	1291	0.861

Tab. 24.

Kupferchlorid $^1/_2\,Cu\,Cl_2$ $\Lambda_0 = 112.7$

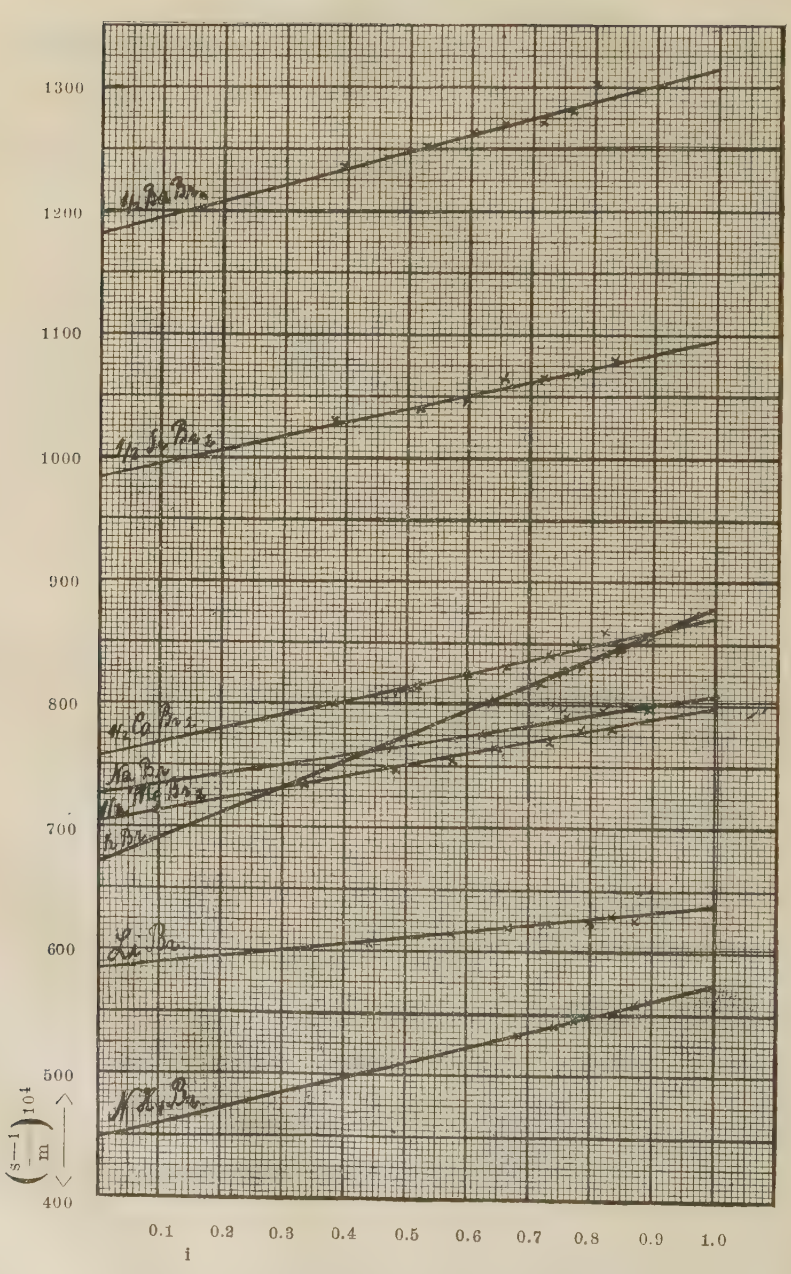
$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18-1}}{m}\right)10^4$	i
4.04	0.10295	25.48	1.2473	1.2459	612	0.231
2.02	0.09002	44.56	1.1277	1.1263	632	0.395
1.01	0 06003	59.43	1.06532	1.06394	647	0.527
0.505	0.03556	70.42	1.03319	1.03181	657	0.625
0.202	0.01649	81.64	1.01330	1.01192	658	0.724
0.101	0.008883	87.95	1.00673	1.00535	666	0.779

Tab. 25.

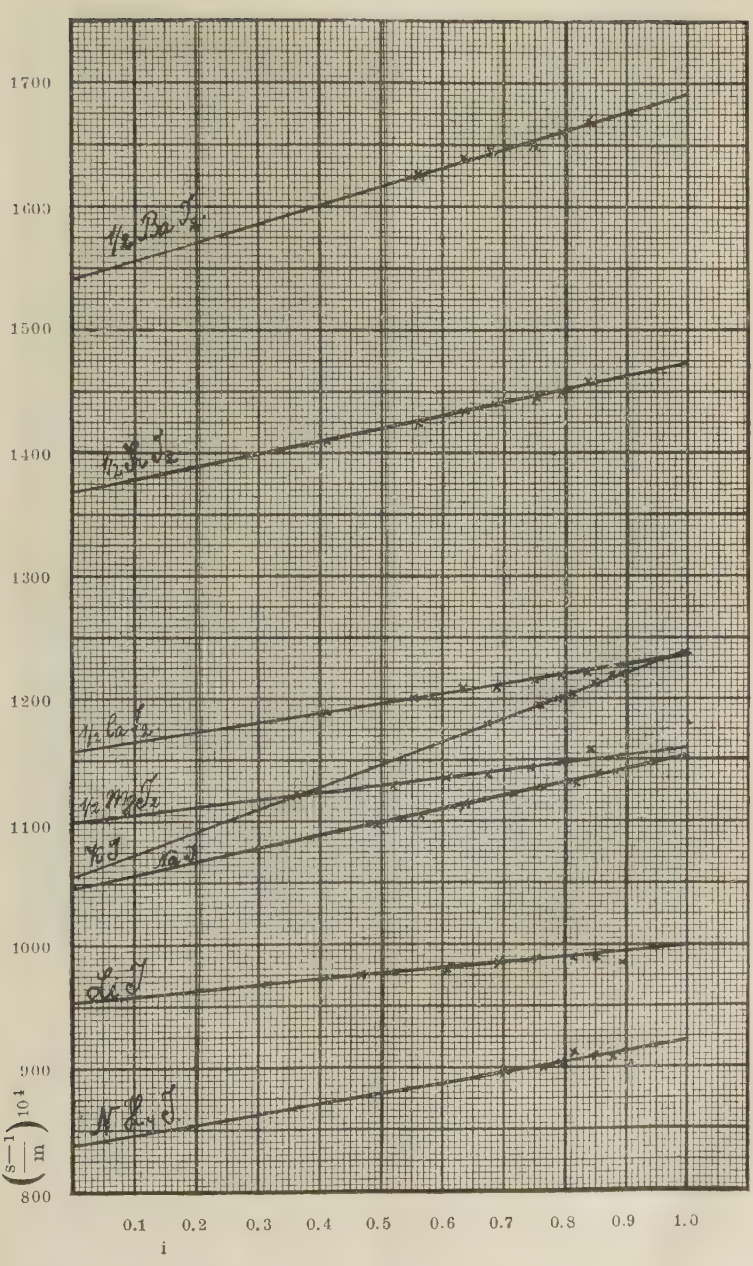
Kaliumchromat $^1/_2\,K_2\,Cr\,O_4$ $\Lambda_0 = 136.7$

$m = 1000\,\gamma_i$	$X_{18} = \frac{C}{W}$	$\Lambda = \frac{X_{18}}{\gamma_i}$	$s_{18/18}$	$s_{18/4}$	$\left(\frac{s_{18-1}}{m}\right)10^4$	i
3.96	0.23862	60.26	1.2805	1.2791	708	0.441
1.98	0.14334	72.39	1.1455	1.1441	735	0.530
0.990	0.07884	79.63	1.07439	1.07301	751	0.583
0.396	0.03499	88.35	1.03034	1.02896	766	0.646
0.198	0.01875	94.67	1.01545	1.01407	780	0.693
0.099	0.009957	100.58	1.00773	1.00635	781	0.736

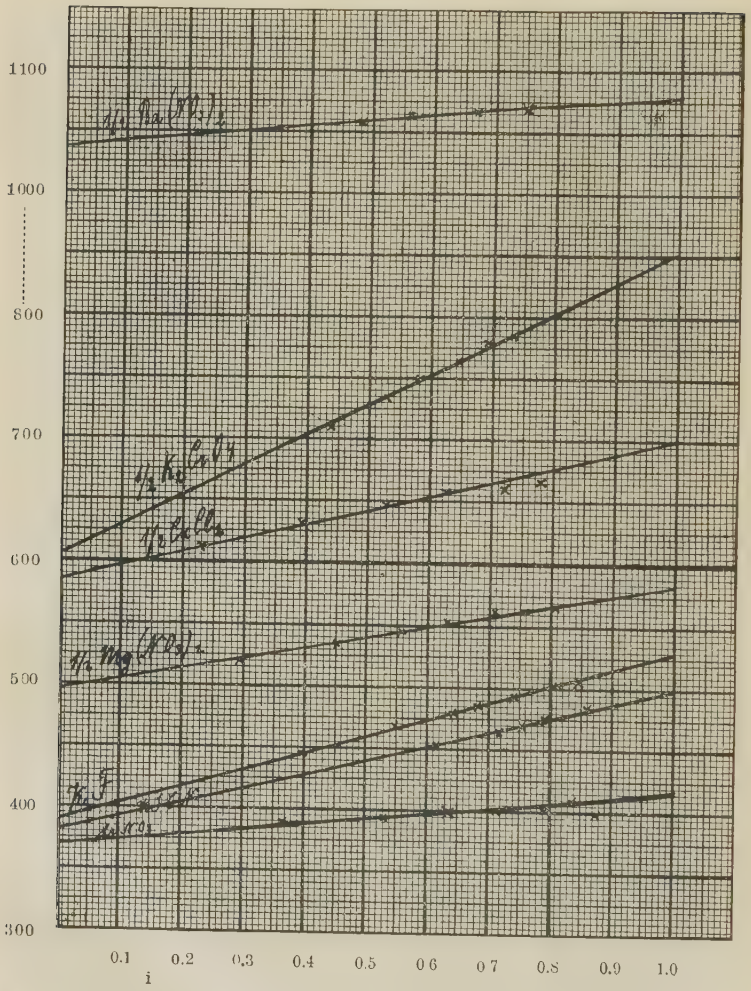
Bromide.


1300
1200
1100
1000
900
800
700
600
500
400
$\left(\frac{s-1}{m}\right)10^4$
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
i

Jodide.


1700
1600
1500
1400
1300
1200
1100
1000
900
800
$\left(\frac{s^{-1}}{m}\right)10^4$
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
i

Nitrate, KF, K_2CrO_4 und KSCN.



Die Figuren veranschaulichen die graphische Darstellung und zwar die Grösse $\left(\frac{s^{18}-1}{m}\right) 10^4$ als Ordinate und $i = \frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ als Abszisse. Soweit über Λ_0 Angaben vorlagen, wurden diese verwendet, wo sie aber fehlten, fand ich Λ_0 durch Addition der beiden Beweglichkeiten der Kationen und Anionen bei 18° Celsius nach den letzten Angaben von F. Kohlrausch.

8. Beziehung zwischen Dichte und Dissociation.

A. Heydweiller hat an 67 Salzen in wässeriger Lösung, über die genaue Beobachtungen von Leitvermögen und spezifischen Gewichten vorliegen, diese graphische Wiedergabe vorgenommen und dabei eine Beziehung gefunden, wonach die Kurven gerade Linien ergeben in den Konzentrationsgrenzen zwischen etwa $m = 5$ und $m = 0.1$. Er fand, dass bei den meisten wässerigeren Salzlösungen die lineare Beziehung besteht:

$$\frac{s - 1}{m} = (A_s - B_s)\, i + B_s$$

Zwar gibt es auch Ausnahmen, doch sind diese meistens bei den betreffenden Salzen aus bestimmten und bekannten Gründen vorauszusagen.

Bei allen 25 von mir untersuchten Elektrolyten hat sich die obige Regel bewährt. Zwar decken sich nicht alle Punkte genau mit der Geraden, doch können diese kleinen Abweichungen auf Beobachtungsfehler, insbesondere in den spezifischen Gewichten der verdünnteren Lösungen, zurückgeführt werden. Verlängern wir die

Geraden nach beiden Seiten bis zum Durchschnitt mit den beiden Ordinaten in den Punkten $i = o$ und $i = 1$, so erhalten wir durch die Schnittpunkte die Werte von A_s und B_s und deren Differenz $A_s - B_s$. Diese drei Grössen, von denen A_s die Dichteänderung durch Auflösen eines ionisierten und B_s die durch Auflösen eines nichtionisierten Grammäquivalents im Liter Lösung bedeuten, sind in einer Tabelle zusammengestellt, und zwar sind hier durch Multiplikation mit 100 die prozentischen Dichteänderungen angegeben. Man kann von der linearen Beziehung zwischen $\frac{s-1}{m}$ und i mit Vorteil zum Zwecke der Interpolation der einen Werte aus den anderen Gebrauch machen.

Tabelle 20.

100 ×		NH_4	Li	Na	K	$^1/_2$ Mg	$^1/_2$ Ca	$^1/_2$ Sr	$^1/_2$ Ba
A_s		5.74	6.37	8.08	8.83	7.96	8.68	10.96	13.14
B_s	Br	4.46	5.84	7.26	6.70	7.03	7.56	9.84	11.82
A_s—B_s		1.28	0.53	0.82	2.13	0.93	1.12	1.12	1.32
A_s		9.22	10.00	11.52	12.40	11.62	12.36	14.72	16.90
B_s	J	8.38	9.54	10.45	10.56	11.00	11.57	13.68	15.42
A_s—B_s		0.84	0.46	1.07	1.84	0.62	0.79	1.04	1.48
A_s		—	4.18	—	—	5.84	—	—	10.77
B_s	NO_3	—	3.70	—	—	4.97	—	—	10.37
A_s—B_s		—	0.48	—	—	0.87	—	—	0.40

100 ×		K
A_s		5.29
B_s	F	3.90
A_s—B_s		1.39

100 ×		K
A_s		5.00
B_s	S CN	3.82
A_s—B_s		1.18

100 ×		$^1/_2$ K_2
A_s		8.52
B_s	CrO_4	6.05
A_s—B_s		2.47

100 ×		Rb	Cs	$^1/_2$ Cu
A_s		9.49	13.59	7.00
B_s	Cl	6.37	10.35	5.85
A_s—B_s		3.12	3.24	1.15

Anm.: Die Werte von A_s und B_s sind für Rb Cl und Cs Cl rechnerisch gefunden.

Die Tebelle 27 enthält auch noch die Werte $\frac{M(s_1 - 1)}{10\, s_1}$, wo M das Äquivalent, s_1 das spezifische Gewicht des festen wasserfreien Salzes bezeichnen, welche Grössen, wie Heydweiller betonte, mit den Werten von 100 Bs übereinstimmen, die geklammerten Zahlen beziehen sich auf die kristallwasserhaltigen Salze, die den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen sind. Da für das Bromid und Jodid von Magnesium keine Angaben von spezifischen Gewichten vorhanden sind, so berechnete ich aus ihren wasserhaltigen Doppelsalzen — aus $MgKJ_3$ und $MgKBr_3$ — die Grösse s_1. Unter Annahme, dass sämtliches Kristallwasser dieser beiden Doppelsalze dem $MgBr_2$ und dem MgJ_2 anhafte, fand ich zunächst aus der Gleichung

$$\frac{M}{s_1} = \frac{Ma}{s_a} - \frac{Mb}{s_b},$$

wo Ma das Äquivalentgewicht des Doppelsalzes ist und Mb das des KBr bezw. KJ mit ihren zugehörigen spezifischen Gewichten s_a und s_b, für KBr und KJ den Wert $\frac{M}{s_1}$, woraus sich durch Division dieser Grösse in M das gesuchte s_1 finden liess. Wie man aus der Zusammenstellung sieht, ist die Übereinstimmung der Werte von $\frac{M(s_1 - 1)}{10\, s_1}$ und 100 Bs im allgemeinen befriedigend.

Tab. 27.

Jodide von

	NH_4	Li	Na	K	$^1/_2$Mg	$^1/_2$Ca	$^1/_2$Sr	$^1/_2$Ba
M	144.92	133.88	149.9 (185.93)	166.0	(139.03)	146.9	170.65	195 55
s_1	2.44	4.06	3 55 (2.44)	3.07	(2.60)	4.90	4.42	4.92
$M(s_1-1)$ $10\,s_1$	8.56	10 09	10.77 (10.99)	11.19	(11.17)	11.69	13.20	15.58
100 B_S	8.38	9.54	10 45	10 56	11.00	11.57	13.68	15.42

Bromide von

	NH_4	Li	Na	K	$^1/_2$Mg	$^1/_2$Ca	$^1/_2$Sr	$^1/_2$Ba
M	98.03	86.99	103.01 (139 04)	119.11	(292.36)	100.01	123.76	148.66 (166.68)
s_1	2.39	3.47	(3 01) (2.18)	2.69	(1.97)	3.32	3.96	4.78 (3.83)
$M(s_1-1)$ $10\,s_1$	5.70	6.19	6.88 (7.51)	7.48	7.19	7.00	9.42	11.76 (12.05)
100 B_S	4.46	5.84	7.26	6.70	7.03	7.56	9.84	11.82

Nitrate von			
	Li	$^1/_2$Mg	$^1/_2$Ba
M	69.1	74.2	130.7
s_1	2.39	1.464	3 23
$\frac{M(s_1-1)}{10\,s_1}$	4.02	4.06	9.02
100 Bs	3.70	4 97	10.37

Fluorid von		Rhodanid von	
	K		K
M	58.15	M	97.25
s_1	2.48	s_1	1.886
$\frac{M(s_1-1)}{10\,s_1}$	3.47	$\frac{M(s_1-1)}{10\,s_1}$	4.57
100 Bs	3.90	100 Bs	3.82

Chloride von			
	Bb	Cs	$^1/_2$ Cu
M	120.85	168.45	67.25 (85.27)
s_1	2.209	3.972	3.054 (2.50)
$\frac{M(s_1-1)}{10\,s_1}$	6.61	12.61	4.52 (5.12)
100 Bs	6.37	10.35	5.85

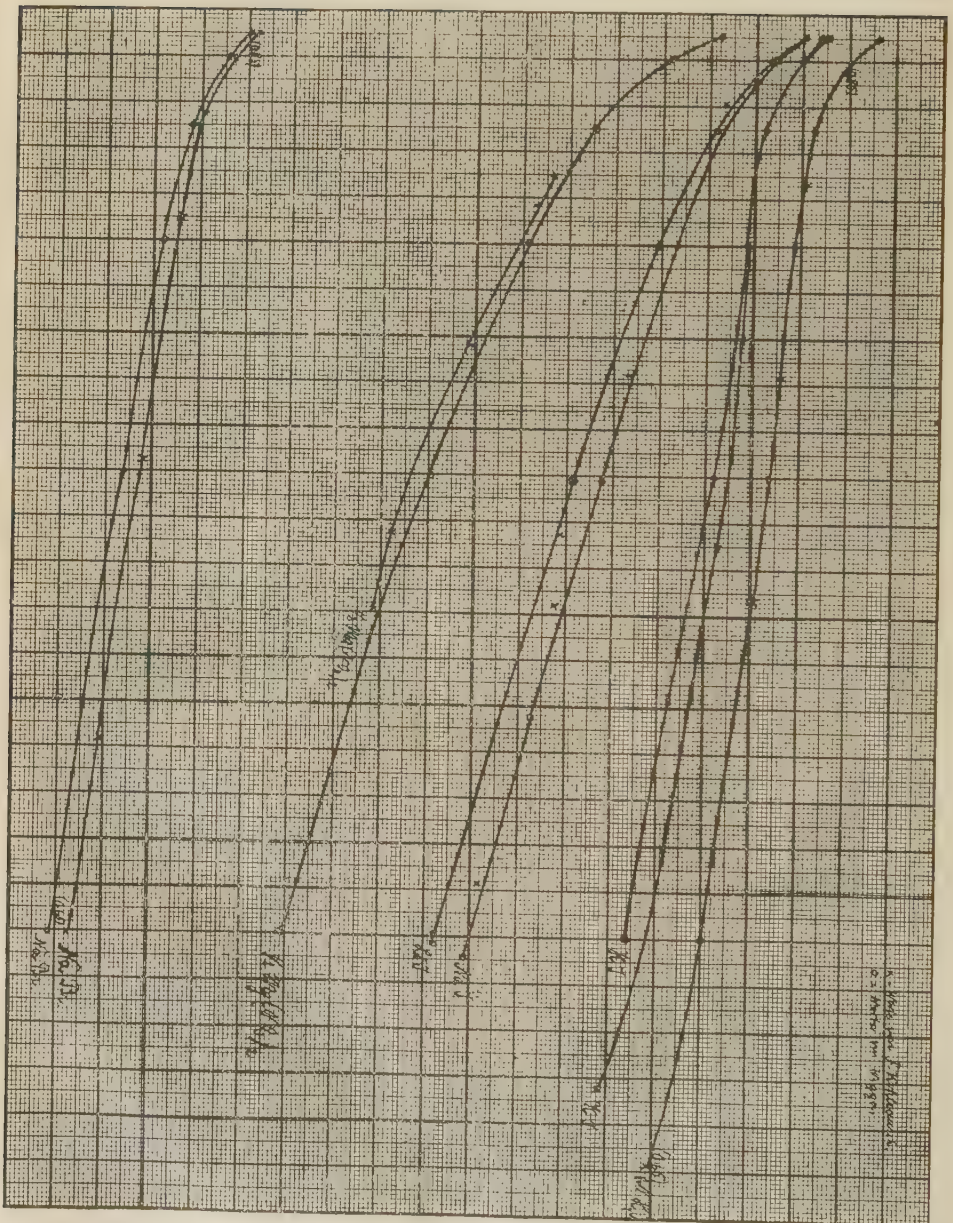
Chromat von	
	K
M	97.2
s_1	2.721
$\frac{M(s_1-1)}{10\,s_1}$	6.15
100 Bs	6.05

9. Vergleichung der Dissociationsgrade mit den Werten von Kohlrausch.

Endlich ist nun noch eine Vergleichstabelle 28 über die Dissociationsgrade der von F. Kohlrausch[1] vorliegenden und den von mir gefundenen Werten zusammengestellt, und zwar sind die Zahlen von Kohlrausch für einfache Bruchteile und ganze Vielfache der Normalität graphisch interpoliert. In das Koordinatensystem trug ich die Grösse von i als Ordinate und die Werte von m als Abszisse ein. Es ergab sich nun, wie aus der Tafel ersichtlich ist, dass für NH_4J die Werte von F. Kohlrausch und mir auf derselben Kurve liegen; nur sehr geringe Abweichungen zeigen sich bei Li J und Na J, während bei K J, K Br und $^1/_2$ Mg $(NO_3)_2$ etwas grössere Unterschiede im Verlauf der Vergleichskurven auftreten.

1) Tabellen von Landolt und Börnstein p. 736 und 744.

Vergleichskurven.



Lithiumjodid
$\Lambda_0 = 99.8$

	Werte von	
	Wigger	Kohlrausch
m	i	i
2	0.610	0.613
1	0.695	0 694
0.5	0.755	0 751

Natriumjodid
$\Lambda_0 = 110.0$

	Werte von	
	Wigger	Kohlrausch
m	i	i
3	0.567	0.561
2	0.639	0.634
1	0 715	0.715
0 5	0.763	0.762

Kaliumjodid
$\Lambda_0 = 131.1$

	Werte von	
	Wigger	Kohlrausch
m	i	i
4	0.673	0.691
3	0 713	0.735
2	0 759	0.774
1	0 791	0.792
0.5	0.810	0.810
0 2	0.848	0.847
0 1	0.877	0.869

Kaliumbromid $\Lambda_0 = 132.3$

	Werte von	
	Wigger	Kohlrausch
m	i	i
4	0.643	0.664
3	0.680	0.700
2	0.722	0.737
1	0 760	0.775
0.5	0.790	0.796
0 2	0.829	0.834
0.1	0 853	0.863

Magnesiumnitrat
$\Lambda_0 = 107.8$

	Wert von	
	Wigger	Kohlrausch
m	i	i
2	0.452	0.433
1	0.554	0.447

Lebenslauf.

Ich, Johannes Moritz Martin Wigger, evangelischer Kofession, wurde am 6. März 1885 als Sohn des Landmannes Johann Wigger und seiner Gattin Magdalene geb. Lühr zu Gross Bünsdorf bei Schönberg i. Meckl. geboren. Meinen ersten Unterricht erhielt ich auf dem Realgymnasium zu Schönberg. Ostern 1902 verliess ich diese Anstalt und trat in das Realgymnasium zu Bützow ein, wo ich Michaelis 1905 das Reifezeugnis erlangte. Ich widmete mich dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften, insbesondere der Physik. Die ersten beiden Semester studierte ich in Kiel, dann ein Semester in München und hierauf wiederum ein Semester in Kiel. Im Wintersemester 1907/08 bezog ich die Landesuniversität Rostock und begann hier im folgenden Sommersemester die vorliegende Arbeit. Seit Ostern 1909 bin ich bei Herrn Professor Dr. Heydweiller als Volontärassistent tätig. Am 14. Juli 1909 bestand ich das Examen rigorosum. Meine akademischen Lehrer waren in Kiel: Lenard, Weber, Becker, Heffter, Kobold, Harries, Rügheimer, Brandt, Reincke, Benecke. München: Röntgen, Voss, Pringsheim, Weber. Rostock: Michaelis, Staude, Weber, Kümmel, Heydweiller.

Ihnen allen danke ich an dieser Stelle herzlichst, insbesondere jedoch Herrn Professor Dr. Heydweiller für die Anregungen und liebenswürdige Hülfe, die er mir jederzeit bei Anfertigung dieser Arbeit in reichem Masse zuteil werden liess.